

# (12) 公開特許公報(A)



# 特開平4-328191

(43)公開日 平成4年(1992)11月17日

(51) Int.Cl.5

識別記号 CPF 庁内整理番号

FI

技術表示箇所

C 0 9 K 11/85

6917-4H

審査請求 未請求 請求項の数2(全 6 頁)

(21)出願番号

特願平3-98954

(22)出願日

平成3年(1991)4月30日

(71)出願人 000002200

セントラル硝子株式会社

山口県宇部市大字沖宇部5253番地

(72)発明者 河本 洋二

兵庫県神戸市垂水区桃山台6丁目12の7

(74)代理人 弁理士 坂本 栄一

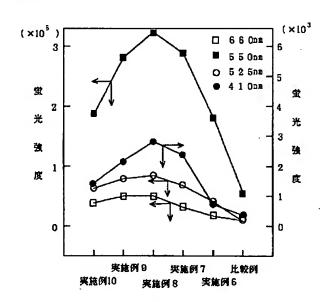
# (54) 【発明の名称】 フツ化物ガラスよりなる赤外ー可視変換蛍光体

## (57)【要約】

【目的】励起波長よりも短波長側に蛍光波長を有する、いわゆるアップコンパージョン蛍光体において、耐久性を有し、既存のフッ化物材料に比べ変換効率の高いフッ化物ガラス蛍光体を提供する。

【構成】2rF4が主成分で、アルカリ金属またはアルカリ 土類金属を含有し、Er, Tm, Hoから選ばれる希土類元素の ドープされたフッ化物ガラスよりなり、赤外域の波長の 励起光により可視域の波長の蛍光を発生することを特徴 とする蛍光体。

【効果】本発明の蛍光体は、赤外域の励起光により青、緑、赤の3原色を効率よく発生するため、カラー用ディスプレーやレーザー用材料として有用である。



### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 aAF・bLiF・cZrF4・d[yDF3+(1一y)YbF3] (ただし、A はアルカリ金属、D はEr, Tm, Hoを示し、y=0.1~1,a=0~30mol%,b=20~55mol%,c=40~80mol%,d=1~30mol%)の化学組成のフッ化物ガラスよりなり、赤外域の波長の励起光により可視域の波長の蛍光を発することを特徴とするフッ化物ガラスよりなる赤外ー可視変換蛍光体。

【請求項2】 eMF2・fBaF2・g2rF4・h[zDF3 + (1-z)YbF3] (ただし、M はアルカリ土類金属、DはBr, Tm, Hoを示 10 し、z=0.1~1,e=0 ~20mol%, f=20 ~60mol%, g=40 ~80 mol%, h=1~30mol%) の化学組成のフッ化物ガラスよりなり、赤外域の波長の励起光により可視域の波長の蛍光を発することを特徴とするフッ化物ガラスよりなる赤外ー可視変換蛍光体。

## 【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、アップコンパージョン機構により、励起波長より短い波長の蛍光を発生し、可視光レーザー発振に応用可能な、ZrF4を主成分とするフッ化物ガラス蛍光体に関する。前記蛍光体は、可視光蛍光体や可視光レーザー材料として有用である。

[0002]

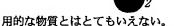
【従来技術とその解決しようとする課題】 蛍光体はある 波長の光を吸収して、その波長と異なる波長の光を発生 するものをいい、一般的に発光波長は吸収波長よりも長 波長側にずれるのが普通である。

【0003】しかし、アップコンバージョン蛍光体は吸収波長よりも波長の短い蛍光が観測される。従来、アップコンバージョン蛍光体としては、YLiF4 等のフッ化物単結晶に適当なエネルギー準位を有する希土類イオンをドープしたものが知られているが、これらの単結晶においては、アップコンバージョン効率を上げる目的でドープする希土類イオンを増加させた場合、単結晶育成が困難になるという問題点があり、高効率化には限界がある。

【0004】そこで、アップコンバージョン蛍光を発生させるのに必要な希土類イオンを高濃度にドープできることから、ガラス材料による研究開発が盛んに行われるようになってきた。そして、一部の重金属酸化物ガラス 40 や赤外線透過材料として開発されたZBLAN といわれるZr, Ba, La, Al, Naの元素のフッ化物よりなるフッ化物ガラスで、アップコンバージョン蛍光が観測されている。

【0005】しかし、可視光レーザー発振への応用を考慮した場合、励起光からアップコンパージョン光への変換効率が現状レベルでは不充分であり、さらに変換効率のよい材料が望まれている。

【0006】変換効率のみを考えた場合、塩化物ガラス くなるため好ましくなく、一方30mo1%を越えた場合、ガや臭化物ガラスにおいて、さらなる高効率化が期待され ラスの結晶化が進行するため好ましくない。また上記しているが、これらのガラスは耐久性に劣ることから、実 50 たように希土類元素と置換させる形でYbF3を添加するこ



【0007】本発明は上述した課題を解決するためになされたもので、塩化物ガラスや臭化物ガラスに比べ耐久性の面でより実用的で、重金属酸化物ガラスに比べより高効率であり、しかも希土類イオンを結晶材料より高濃度でドープできるフッ化物ガラスにおいて、既存のアップコンパージョン蛍光材料に比べ変換効率が高く、可視光レーザー用材料として、より実用的なフッ化物材料を提供することを目的とする。

[0008]

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、aAF・bLiF・cZrF4・d[yDF3+(1-y)YbF3](ただし、A はアルカリ金属、D はBr, Tm, Hoを示し、y=0.1~1, a=0 ~30mol%, b=20 ~55mol%, c=40~80mol%, d=1~30mol%)の化学組成のフッ化物ガラス、およびeMF2・fBaF2・gZrF4・h[zDF3+(1-z)YbF3](ただし、M はアルカリ土類金属、DはBr, Tm, Hoを示し、z=0.1~1, e=0 ~20mol%, f=20 ~60mol%, g=40 ~80mol%, h=1~30mol%)の化学組成のフッ化物ガラスよりなり、赤外域の波長の励起光により可視域の波20 長の蛍光を発することを特徴とするフッ化物ガラスよりなる赤外ー可視変換蛍光体を提供するものである。

【0009】上記したように、本発明は $ZrF_4$ を主成分とした二種類の組成物よりなる。まず第1の組成物は、AF・bLiF・ $cZrF_4$ ・ $d[yDF_3+(1-y)YbF_3]$ (ただし、A はアルカリ金属、D はEr, Tm, Hoを示し、y= $0.1 \sim 1$ , a= $0 \sim 30mo$ 1%, b= $20 \sim 55mo$ 1%, c= $40 \sim 80mo$ 1%, d= $1 \sim 30mo$ 1%) の化学組成のフッ化物ガラスである。前記化学組成式において、A はアルカリ金属を示し、これらはNa, K, Rb, Cs等であり、D は蛍光を発生させるために重要な添加物となる希土類のEr, Tm, Hoである。また $YbF_3$  は、蛍光を増感させるための成分であり、希土類と置換する成分として添加する。

【0010】この組成物は、主成分の2rF4の他にLiF を 含みさらに他のアルカリ金属を含むフッ化物ガラスで、 前記物質に蛍光発生させるために重要な添加剤となる希 土類元素のEr. Tm. Hoを含有する。これらの希土類元素は アップコンパージョン蛍光の発光中心となり、この含有 量により発光強度は変化する。最初は希土類元素の増加 に従ってその発光量は強くなるが、一定値を越えると逆 に濃度消光という減少により、その発光量は弱くなる。 前記物質の場合、後述する発光波長によっても多少異な るが、希土類元素を10~20mo1%含有する場合が発光強度 が最も高くなる。しかし、それよりも濃度の低い範囲を 含め1~30mol%の範囲でも従来のものに比較するとその 蛍光強度はより高いものである。従って、前記組成物に おいてdは1 ~30mol%の範囲、より好ましくは10~20mol %である。d が1mol% より小さい場合、発光強度が小さ くなるため好ましくなく、一方30mo1%を越えた場合、ガ ラスの結晶化が進行するため好ましくない。また上記し

とにより、より一層の蛍光強度の向上が図れる。この場合、置換できる量は $y=0\sim0.1$ 、すなわち $0\sim90\%$ までである。

【0011】また、aのアルカリ金属フッ化物の含有量は、0~30mol%の範囲が好ましく、より好ましくは10~20mol%の範囲である。従って、aはLiF以外のアルカリ金属を含まない場合もある。aが30mol%よりも高い場合は、結晶化しやすくガラス化が困難になる。

【0012】bのLiFの含有量は、20~55mol%の範囲が好ましく、より好ましくは30~50mol%の範囲である。bが55mol%よりも高い場合や20mol%よりも低い場合は、結晶化しやすくガラス化が困難になる。

【0013】cの2rF4の含有量は40~80mol%の範囲が好ましく、bが80mol%よりも高い場合や40mol%よりも低い場合は、結晶化しやすくガラス化が困難になる。次の組成は、eMF2・fBaF2・gZrF4・h[zDF3 + (1-2)YbF3](ただし、Mはアルカリ土類金属、DはEr,Tm,Hoを示し、2=0.1~1,e=0~20mol%,f=20~60mol%,g=40~80mol%,h=1~30mol%)の化学組成のフッ化物ガラスで、主成分のZrF4の他にBaF2を含有し、その他の成分としてもBaF2以外のアルカリ土類金属を含む。この物質も当然発光中心となるEr,Tm,Hoの希土類元素、および希土類元素と置換させる増感剤としてYbF3を2=0.1~1、すなわち0~90%の置換量で含み、希土類元素の添加量と蛍光強度の関係は、第1の組成と同様の傾向を示す。

【0014】前記物質で、Mはアルカリ土類金属を示し、これらはMg, Ca, Sr等であり、Dは同様に蛍光を発生させるために重要な添加物となるEr, Tm, Hoである。また、eのアルカリ土類金属は0~20mol%の範囲が好ましく、より好ましくは5~10mol%の範囲である。従って、eはBaP2以外のアルカリ土類金属を含まない場合もある。eが20mol%よりも高い場合は、結晶化しやすくガラス化が困難になる。

【0015】fのBaF2の含有量は、20~60mol%の範囲が好ましく、より好ましくは30~50mol%の範囲である。fが60mol%よりも高い場合や20mol%よりも低い場合は、結晶化しやすくガラス化が困難になる。

【0016】g の主成分である7rF4の含有量は、40~80 mol%の範囲が好ましく、より好ましくは30~50mol%の範囲である。g が40mol%よりも低い場合や80mol%よりも高 40 い場合は、結晶化しやすくガラス化が困難になる。

【0017】h の希土類元素の含有量は、1~30mol%の範囲が好ましく、より好ましくは10~20mol%の範囲である。h が1 mol%よりも低い場合は、蛍光強度が低くなるため好ましくない。一方、h が30mol%よりも高い場合は、結晶化しやすくガラス化が困難になる。

【0018】前記ガラスの製造法は、原料のフッ化物を それぞれの組成になるような量を添加し、さらにNEAF・ EFを 15~30重量%添加することにより原料のフッ素化 を完全に行う。次に、このパッチを白金等の耐腐食性の 50 容器に入れ、加熱する。

【0019】加熱の際は、原料の酸化を防止するため、加熱炉内の努囲気をAr等の不活性ガス雰囲気になるように保つ。加熱は、750~1000℃の温度になるまで行い、原料を溶融させる。その後、前記物質を室温付近まで急冷させ結晶化を防止しながらガラス化し、その後ガラス転移点付近の温度で数時間保持してアニールを行い、その後徐冷する。

【0020】得られたガラスは、通常の雰囲気では安定であるが、水分と接触させると腐食等が起きるので、接触させないようにする必要があり、後述の蛍光体やレーザーとして使用する場合は、なるべく周囲の雰囲気を水分の無いように調節する必要がある。

【0021】励起光は赤外域の波長のものであれば種々の波長を使用できるが、特にErF3を希土類元素のフッ化物に選んだ場合、現在実用化されているIII-V 族半導体レーザーの波長である1500nm,980nm,800nmの励起光が使用でき、800nmの波長の励起光で強度の高い蛍光を得ることができる。

【0022】このように、aAF・bLiF・cZrF4・d[yDF3+(1ーy)YbF3]やeMF2・fBaF2・gZrF4・h[zDF3+(1ーz)YbF3]で示される二つの組成でDがErの場合は、AがCs,Rb,K,Na、MがMg,Ca,Srの場合いずれも蛍光の波長としては、400~420nm,515~535nm,540~560nm,650~670 nmの範囲にピークを有す。前記蛍光でそれぞれ400~420nmの波長は青色、540~560nmの波長は緑色、650~670 nmの波長は赤色の蛍光となり、515~535 nmは青と緑の中間の色となり、光の3原色を発生する。

【0023】前記した蛍光は、いずれも従来得られた同 30 種の蛍光体よりもその強度がより強く、青、赤、緑の3 原色が得られることから、ディスプレイ用やCD等種々 の情報記録装置のレーザー用として実用化に一歩近づい たものといえる。

[0024]

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はかかる実施例により限定されるものではない。

## 【0025】実施例1~5

フッ化物ガラス組成として、2rF4-BaF2-ErF3の系を選び、Er含有量によるアップコンバージョン蛍光の発光強度に対する影響を調べるため、下記したガラスの組成式でxに対応するBrF3の含有量を5,10,15,20,25 mol%とする試料を作成し、そのアップコンバージョン蛍光の発光強度を測定した。ガラスの組成式は65(100-x)/95 ZrF4・30(100-x)/95BaF2・xErF3 で表され、実際の組成は、実施例1;65ZrF4・30BaF2・5ErF3、実施例2;61.6ZrF4・28.4BaF2・10ErF3、実施例3;58.2ZrF4・26.8BaF2・15ErF3、実施例4;54.7ZrF4・25.3BaF2・20ErF3、実施例5;51.3ZrF4・23.7BaF2・25ErF3となる。

【0026】試薬特級を使用し、各試薬を上記組成比の

割合で総量が5gになるように秤量し、このバッチにNEAF ・HFを1.2g加え(原料のフッ素化を完全に行うためのフ ッ素化剤)、よく混合した。

【0027】このパッチを白金ルツポに入れ、炭化珪素 の発熱体を備えた電気炉に設置した。なお、融液の酸化 を防ぐため炉内はAr雰囲気に保った。電気炉の昇温速度 は、約800 ℃/hour とし、まず450 ℃まで昇温した後、 この温度で10分間保持した。

【0028】前記工程はフッ素化を完全に行うためであ る。次に、750~1000℃まで昇温し、この温度で約15分 間溶融した。溶融後、融液を室温~250 ℃に保った真鍮 製鋳型に流し出し、急冷した。得られたガラスの試料の 形状は、いずれも厚さ1mm 前後の薄板状である。これら\*

*の急冷カラ人試料を示差熱分析により求めたカラス	云移
点付近の温度まで昇温し、約2時間アニールを行った	ځ.
このとき求めたガラス転移点は約298 ℃で、いずれの	の組
成も殆ど変わらなかった。	

【0029】次に、前記処理によりガラス状態にしたも のを、アップコンバージョン蛍光スペクトルが測定でき るよう、5×5×1mmの形に成形し、表面を光学研磨し た。このようにして作成した試料を、励起光源として80 0 mm半導体レーザーを使用し、LDパワー250mW で測定し 10 た。アップコンバージョン蛍光の測定には、日立850 蛍 光分光光度計を用いた。測定条件は、下記の通りであ

[0030]

BAND PASS (EM) 0.5nm SCANNING  $350 \sim 780 (nm)$ SCAN STEP 0.5nm SCAN SPEED 60nm/min RESPONCE 1.0 CAT 1

測定結果を、後述する比較例で作成したいわゆるZBLAN 組成のフッ化物ガラスと比較して、図1に示す。

### 比較例

NaF (前記組成式において化合物に付加した数字はmol% を示す。)組成になるように、各特級試薬を使用して、 秤量、混合し、上記組成のガラスを実施例1の方法と同 様の方法で作成し、同様の方法でその蛍光特性を測定し た。

【0031】上述のように実施例と全く同様の条件で、 作成、測定した前記フッ化物ガラスの蛍光強度測定結果 を、他の実施例を比較する意味で各実施例の結果と同じ※ ※図に記載した。

# 【0032】 実施例6~10

aAF・bLiF・c2rF4・d[yDF3 + (1-y)YbF3]型のガラスとし ZBLAN と呼ばれる532rF4・20BaF2・5ErFa ・2AlFa ・20 20 て、y=1の場合の表 1 に示す組成のガラスを実施例 1 の 方法と同様の方法で作成し、同様の方法でその蛍光特性 を測定した。

> 【0033】本実施例での測定結果、および比較例での 測定結果を図2に示し、その蛍光スペクトルを図3に示 す。

[0034] 【表1】

実施例	ガラス組成 (mol%)	ガラス転移点 (°C)
実施例 6	21.25LiF · 21.25LiF · 52.5ZrF4 · 5.08rF2	196.0
実施例7	21.25NaF · 21.25LiF · 52.5ZrF · · 5.0ErF ·	197.0
実施例8	21.25KF · 21.25LiF · 52.5KrF4 · 5.0ErF=	209.0
実施例9	21.25RbF · 21.25LiF · 52.5ZrF 4 · 5.0ErF 3	211.0
実施例10	21.25CsF · 21.25LiF · 52.5ZrF4 · 5.0ErF3	212.0

40

# 【0035】 実施例11~15

eMF2・fBaF2・gZrF4・h[zDF3+(1-z)YbF3]型のガラスとし て、1=1の場合の表2に示す組成のガラスを実施例1の 方法と同様の方法で作成し、同様の方法でその蛍光特性 を測定した。

【0036】本実施例での測定結果、および比較例での 測定結果を図4に示す。

[0037]【表2】

実施例	ガラス組成 (mol%)	ガラス転移点 (TC)
実施例11	54sFz • 258aFz • 65ZrF4 • 58rF;	329.1
実施例12	5CaF <sub>2</sub> · 25BaF <sub>2</sub> · 65ZxF <sub>4</sub> · 58xF <sub>3</sub>	301.9
実施例13	5SrFz · 25BaFz · 65ZrF4 · 56rF3	313.1
実施例14	40BaF: · 55ZrF: · 5BrF:	297.0
実施例15	20BaF <sub>2</sub> · 75ZrF <sub>4</sub> · 5ErF <sub>3</sub>	301.1



【0038】 実施例 1~15の結果を示す図 1, 2, 4よ りわかるように、いずれの実施例においても測定した41 Onm, 525nm, 550nm, 660nm のすべての波長で、比較例とし て用いたZBLAN の蛍光強度より殆ど高く、蛍光材料とし て非常に有用であることがわかる。

### [0039]

【発明の効果】本発明のフッ化物ガラスは、赤外域の波 長の励起光により可視域の波長の光を発生する、いわゆ るアップコンバージョン蛍光体で青、緑、赤の3原色の 光を発生し、その強度は従来のアップコンパージョン蛍 10 の蛍光強度の比較データのグラフを示す。

光体に比較して高い強度を有する。

### 【図面の簡単な説明】

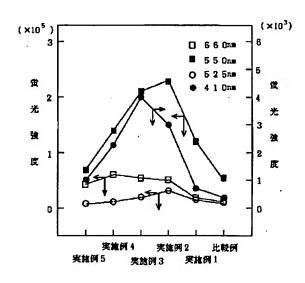
【図1】本発明の実施例1~5および比較例の各波長で の蛍光強度の比較データのグラフを示す。

【図2】本発明の実施例6~10および比較例の各波長で の蛍光強度の比較データのグラフを示す。

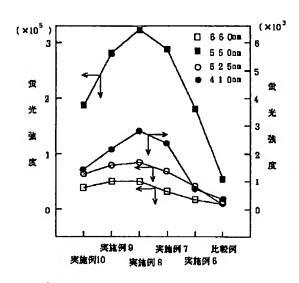
【図3】本発明の実施例6~10のフッ化物ガラスのアッ プコンパージョン蛍光スペクトルを示す。

【図4】本発明の実施例11~15および比較例の各波長で

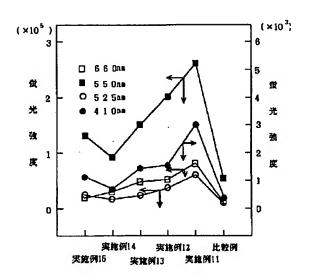
【図1】



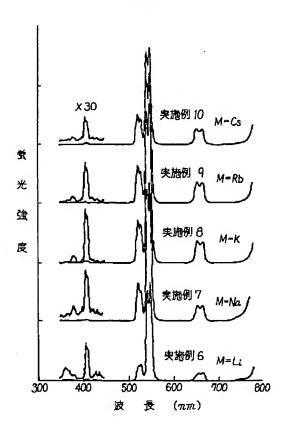
【図2】



[図4]









My Account Westalled Secret Seriches

"PRODUCTS" RESEARCH

\*INSIDE DELPHION

Help Search: Quick/Number Boolean Advanced Derwent

The Delphion Integrated View

Get Now: V PDF | More choices...

Tools: Add to Work File: Create new Work File [▼

ဗိ

View: INPADOC | Jump to: Top

Go to: Derwent

Email this to a friend

JP04328191A2: INFRARED-VISIBLE LIGHT CONVERTING FLUORESCENT SUBSTANCE COMPRISING FLUORIDE GLASS

IR-visible light convertible fluorescent material - comprises fluoride glass, for emitting blue, green PDerwent Title:

and red at higher intensity, useful for visible ray laser oscillator (Derwent Record)

JP Japan P Country:

%Kind:

KAWAMOTO YOJI;

PInventor:

**CENTRAL GLASS CO LTD** P Assignee:

News, Profiles, Stocks and More about this company

**1992-11-17** / 1991-04-30 Published / Filed:

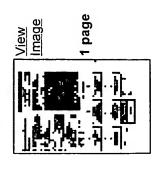
JP1991000098954 **8** Application

C09K 11/85; PIPC Code: Number

JP1991000098954 1991-04-Priority Number: PURPOSE: To obtain a fluoride glass fluorescent substance PAbstract:

wavelength than to an excitation wavelength, durability in so-called up-conversion fluorescent substance and higher conversion having a fluorescent wavelength at a side closer to short efficiency than existing fluoride material.

selected from Er, Tm and Ho and emits fluorescence of wavelength metal or an alkaline earth metal, is doped with a rare earth element fluoride glass comprising ZrF4 as a main component and an alkali a visible range from excitation light of wavelength in an infrared CONSTITUTION: A fluorescent substance which consists of



range. Since efficiently emitting three elementary colors of blue, green and red from the excitation light in an infrared range, the fluorescent substance is useful for color displays and materials for

laser. COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

PFamily: None

DERABS C93-002878 DERC93-002878

P Other Abstract
Info:







Copyright © 1997-2004 The Thomson Corporation

THOMSON \*

Subscriptions | Web Seminars | Privacy, | Terms & Conditions | Site Map | Contact Us | Help